



⑮ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 44 13 404 A 1**

⑤ Int. Cl. 8:
B 01 D 53/86
B 01 D 53/56
B 01 J 29/04
B 01 J 29/20

⑳ Aktenzeichen: P 44 13 404.5
㉑ Anmeldetag: 18. 4. 94
㉒ Offenlegungstag: 19. 10. 95

DE 44 13 404 A 1

㉓ Anmelder:
Degussa AG, 60311 Frankfurt, DE

㉔ Erfinder:
Blumrich, Stephan, 63486 Bruchköbel, DE; Engler,
Bernd, Dr., 63457 Hanau, DE; Niemann-Weber,
Andreas, Dr., 63067 Offenbach, DE

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ Verfahren zur katalytischen Zersetzung von in Gasen enthaltenem Distickstoffmonoxid in die Elemente

⑤⑦ Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur katalytischen Zersetzung von in Gasen enthaltenem Distickstoffmonoxid in die Elemente durch Leiten der Gase über einen Katalysator, der auf einem hochoberflächigen Trägeroxid abgeschiedene katalytisch aktive Komponenten enthält. Als hochoberflächiges Trägeroxid eignet sich ein Zeolith vom Mordenit-Typ und als katalytisch aktive Komponenten eignen sich die Metalle der achten Nebengruppe des Periodensystems. Das Verfahren ist besonders für die Zersetzung von Distickstoffmonoxid in Abgasen aus industriellen Prozessen, von Verbrennungskraftmaschinen und Feuerungen geeignet; bei denen die Distickstoffmonoxidkonzentration unter 5 Vol.-% liegt. Die Abgase werden bei Temperaturen zwischen 350 und 800°C und Raumgeschwindigkeiten von 20000 bis 60000 h⁻¹ über den Katalysator geleitet.

DE 44 13 404 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur katalytischen Zersetzung von in Gasen enthaltenem Distickstoffmonoxid in die Elemente Stickstoff und Sauerstoff.

Stickoxide und insbesondere Distickstoffmonoxid zählen zu den Verursachern für die Abnahme der Ozon-Konzentration in der Stratosphäre und für das Ansteigen der globalen Temperatur. Die Emission dieser Gase in die Atmosphäre sollte daher weitgehend verhindert werden.

Quellen für die Distickstoffmonoxidabgabe an die Umwelt sind hauptsächlich Verbrennungsanlagen insbesondere Kraftwerke mit Wirbelschichtfeuerungen oder Verbrennungsmotoren sowie Anlagen zur Salpetersäureherstellung.

Die Emission von Distickstoffmonoxid kann zum Beispiel bei Kesselfeuerungen durch Optimierung der Verbrennungssysteme vermindert werden, jedoch sind diesen Maßnahmen insbesondere bei Wirbelschichtfeuerungen sowohl technische als auch ökonomische Grenzen gesetzt. Somit sind Sekundärmaßnahmen zur weiteren Verringerung der Distickstoffmonoxid-Konzentrationen in den Abgasen notwendig.

Die katalytische Zersetzung von Distickstoffmonoxid an Katalysatoren wie Siliziumdioxid, Titandioxid, Aluminiumoxid, Thoriumdioxid, Platinfolie und Holzkohle ist schon seit langem bekannt.

Aus der DE 35 43 640 sind darüber hinaus Trägerkatalysatoren auf verschiedenen anorganischen Trägern zur Zersetzung von Distickstoffmonoxid bekannt, wie zum Beispiel Rhodium auf Aluminiumoxid und Palladium auf Aluminiumoxid, Korund, Tonerde, Porzellan, Kieselerden, natürliche oder künstliche Silikate, Quarz, Titanoxid oder Lithium-Aluminium-Spinellen. Gemäß dieser Offenlegungsschrift kann reines Distickstoffmonoxid oder in einem Abgasstrom einer Adipinsäurefabrikation zu 14 Vol.-% enthaltenes Distickstoffmonoxid mit Palladium auf Aluminiumoxid als Katalysator bei Raumgeschwindigkeiten von $12\,000\text{ h}^{-1}$ und Temperaturen von $450\text{ bis }800^\circ\text{C}$ zu über 96% zersetzt werden.

Es hat sich gezeigt, daß die in der DE 35 43 640 beschriebenen Palladium-Katalysatoren unter den Betriebsbedingungen einer Abgasreinigungsanlage von Verbrennungsmotoren und Kraftwerken wegen des in nur geringen Konzentrationen vorliegenden Distickstoffmonoxids (gewöhnlich unter 5 Vol.-%) und der hohen Raumgeschwindigkeiten von $20\,000\text{ bis }60\,000\text{ h}^{-1}$ keine befriedigende Zersetzungsgrade mehr erzielen.

Es ist daher Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren zur katalytischen Zersetzung von in Gasen enthaltenem Distickstoffmonoxid in die Elemente anzugeben, welches auch bei den typischen Betriebsbedingungen einer Abgasreinigungsanlage von Kraftwerken mit Konzentrationen an Distickstoffmonoxid von unter 5 Vol.-% und Raumgeschwindigkeiten zwischen $20\,000\text{ und }60\,000\text{ h}^{-1}$ noch gute Zersetzungsgrade liefert.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch ein Verfahren zur katalytischen Zersetzung von in Gasen enthaltenem Distickstoffmonoxid in die Elemente gelöst, wobei die Gase bei erhöhter Temperatur über einen Katalysator geleitet werden, der auf einem hochoberflächigen Trägeroxid abgeschiedene katalytisch aktive Komponenten enthält. Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem hochoberflächigen Trägeroxid um einen Zeolithen handelt und die katalytisch aktiven Komponenten wenigstens ein Metall ausgewählt aus der achten Nebengruppe des Periodensystems sind.

Bevorzugte Zeolithe sind temperatur- und säurebeständige Zeolithe vom Mordenit-Typ mit einem Modul, d. h. einem $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis von über 8, bevorzugt 10 bis 30.

Das hohe Modul gewährleistet eine gute Säure- und Temperaturbeständigkeit des Mordeniten, wie sie für die Anwendung zur Rauchgasreinigung von Kraftwerken und Verbrennungsmotoren unbedingt erforderlich sind. Diese Mordenite haben typischerweise eine spezifische Oberfläche nach BET (DIN 66 132) von etwa $500\text{ m}^2/\text{g}$ und eignen sich hervorragend als Träger für die katalytisch aktiven Komponenten. Als solche haben sich besonders Iridium, Rhodium und/oder Eisen, die auf dem Mordeniten in einer Menge von 0,03 bis 3 Gew.-% abgeschieden werden, bewährt. Die Einbringung dieser Komponenten in den Mordeniten kann entweder durch Imprägnieren oder Ionenaustausch der Na^+ -Form erfolgen. Die Ionenaustauschreaktionen in Zeolithen werden zum Beispiel in D.W. Breck, "Zeolite, Molecular-Sieves", John Wiley & Sons, New York 1974, Kapitel 7 beschrieben.

Der Katalysator kann zum Beispiel als Vollkatalysator in Pelletform, als Extrudat oder als extrudierter Wabenkörper eingesetzt werden. Hierzu wird der in Pulverform vorliegende Zeolith unter Zusatz üblicher Bindemittel wie Titandioxid oder Bentonit, Plastifizieren, Gleitmitteln, Porenbildnern und Wasser intensiv verknetet, zu den gewünschten Formkörpern verpreßt oder extrudiert und anschließend getrocknet und kalzinieren.

Die Einbringung der katalytisch aktiven Komponenten kann entweder vor oder nach der Verformung durch Ionenaustausch oder Imprägnieren erfolgen.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird der Katalysator jedoch als Oberflächenbeschichtung auf einem geformten keramischen oder metallischen Trägerkörper in Monolith- oder Wabenform eingesetzt. Eine solche Beschichtung kann in bekannter Weise durch Anfertigen einer wäßrigen Zeolithdispersion, ein- oder mehrmaliges Tauchen des Wabenkörpers in diese Dispersion, Ausblasen oder Absaugen überschüssiger Dispersion aus den Kanälen des Wabenkörpers und nachfolgendes Trocknen und Kalzinieren bei $300\text{ bis }600^\circ\text{C}$ angefertigt werden. Diese Prozedur kann mehrfach wiederholt werden, bis eine Beschichtung des Wabenkörpers mit 50 bis 250 g pro Liter Wabenkörpervolumen vorliegt. Als geeignete Materialien für die Trägerkörper können zum Beispiel Cordierit, Mullit, Aluminiumoxid, Zirkonoxid, Zirkonmullit, Bariumtitanat, Titanoxid, Siliziumcarbid, Siliziumnitrid, Edelstahl oder sogenannte Heizleiterlegierungen verwendet werden. Diese Materialien sind ausreichend inert gegenüber den aggressiven Bestandteilen der Abgase und weisen eine Hochtemperaturbeständigkeit bis 1200°C in einer oxidierenden Atmosphäre auf.

Das Einbringen der katalytisch aktiven Komponenten kann im Falle der Oberflächenbeschichtung entweder schon in der Beschichtungsdispersion durch Imprägnieren oder Ionenaustausch oder nach Fertigstellung der

Beschichtung durch Imprägnieren erfolgen.

Geeignete Verbindungen der katalytisch aktiven Komponenten zur Herstellung der wäßrigen Imprägnierlösungen sind wasserlösliche Salze dieser Komponenten wie Chloride und Nitrate.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist besonders für die Zersetzung von Distickstoffmonoxid in Abgasen aus industriellen Prozessen, von Verbrennungskraftmaschinen und Feuerungen geeignet. Diese Abgase enthalten gewöhnlich weniger als 5 Vol.-% Distickstoffmonoxid und werden zur Zersetzung dieses Schadstoffes bevorzugt bei erhöhten Temperaturen zwischen 350 und 600°C bei Raumgeschwindigkeiten von 20 000 bis 60 000 h⁻¹ über den Katalysator geleitet.

Die Erfindung wird nun anhand einiger Beispiele näher erläutert.

Vergleichsbeispiel 1

In Anlehnung an die DE 35 43 640 wurde ein Palladium enthaltender Katalysator auf γ -Aluminiumoxid hergestellt. Das verwendete Aluminiumoxid hatte folgende chemische Zusammensetzung und physikalische Kenndaten:

Al ₂ O ₃ :	95–98 Gew.-%
SiO ₂ :	< 0,035 Gew.-%
Fe ₂ O ₃ :	< 0,02 Gew.-%
Na ₂ O:	< 0,05 Gew.-%
BET-Oberfläche:	180 m ² /g
Porenvolumen:	0,5 ml/g
Phasenanalyse:	γ -Aluminiumoxid

Es wurden 2 kg Aluminiumoxid mit 2,5 l Wasser eine Stunde lang verrührt. Anschließend wurde ein Tragkörper aus Cordierit (7,75 Zellen pro cm², Volumen 35 ml) durch Eintauchen in die wäßrige Oxiddispersion, Freiblasen der Kanäle des Wabenkörpers mit Prebluft, Trocknen bei 120°C und anschließendem zweistündigen Kalzinieren bei 550°C mit 130 g γ -Aluminiumoxid pro Liter Wabenkörpervolumen beschichtet.

Der beschichtete Wabenkörper wurde dann mit einer wäßrigen Palladiumchlorid-Lösung imprägniert und erneut bei 120°C getrocknet. Die so erhaltene Katalysatorvorstufe wurde anschließend bei 550°C für die Dauer von zwei Stunden unter einer Formiergasatmosphäre (95% N₂; 5% H₂) aktiviert.

Der fertige Katalysator enthielt 1 Gew.-% Palladium bezogen auf das Gewicht der Oxidbeschichtung.

Beispiel 1

Es wurde ein Rhodium enthaltender Katalysator auf Mordenit hergestellt. Der verwendete Mordenit hatte die folgende chemische Zusammensetzung und physikalische Kenndaten:

SiO ₂ :	74,9 Gew.-%
Al ₂ O ₃ :	6,7 Gew.-%
Na ₂ O:	0,2 Gew.-%
BET-Oberfläche:	490 m ² /g
Phasenanalyse:	Mordenit
Modul:	10

1 kg Mordenit wurde zur Anfertigung einer Beschichtungsdispersion in 2,8 l entsalztem Wasser eingebracht. Als Bindemittel wurden 5 Gew.-% Bentonit bezogen auf das Gewicht des eingesetzten Katalysators zugegeben. Um eine optimale Abbindung des Bindemittels zu gewährleisten, wurde der pH-Wert der Beschichtungsdispersion auf einen Wert zwischen 8,5 und 10 eingestellt. Anschließend wurde ein keramischer Wabenkörper aus Cordierit (7,75 Zellen/cm²; Volumen 35 ml) durch Eintauchen in die Dispersion, Freiblasen der Kanäle des Wabenkörpers mit Prebluft, Trocknen bei 120°C und anschließendem zweistündigen Kalzinieren bei 550°C mit 130 g Katalysator pro Liter Wabenkörpervolumen beschichtet.

Zum Imprägnieren der Mordenit-Beschichtung wurde eine Rhodiumchlorid-Lösung eingesetzt. Der fertige Katalysator enthielt 1 Gew.-% Rhodium bezogen auf die Mordenitbeschichtung des Wabenkörpers.

Beispiel 2

In gleicher Weise wie Beispiel 1 wurde ein Iridium enthaltender Katalysator auf Mordenit hergestellt. Als Imprägnierlösung wurde Hexachloroiridiumsäure eingesetzt. Der fertige Katalysator enthielt auf dem Wabenkörper 130 g/l Mordenit und 1 Gew.-% Iridium bezogen auf die Mordenitbeschichtung.

Beispiel 3

Durch Lösen von Eisensulfat in 5 l entsalztem Wasser wurde eine 0,1 molare Eisensalzlösung hergestellt. Die Lösung wurde mit Schwefelsäure auf einen pH-Wert von 2,3 angesäuert und anschließend auf 80°C erwärmt. Danach wurden 2,5 kg H-Mordenit mit einem Modul von 10 in der Lösung suspendiert. Die chemische Zusam-

DE 44 13 404 A1

mensetzung und die physikalischen Kenndaten des H-Mordenits waren mit den Daten des in Beispiel 1 verwendeten Mordenits identisch.

Die Mordenitsuspension wurde zur Durchführung des Ionenaustausches unter weiterem Rühren 30 Minuten lang auf einer Temperatur von 80°C gehalten und anschließend abfiltriert. Der Filterkuchen wurde zweimal mit entsalztem Wasser nachgewaschen und dann bei 120°C im Hordenofen getrocknet.

Der so erhaltene Eisenmordenit-Katalysator wurde analog Beispiel 1 zur Beschichtung eines Wabenkörpers eingesetzt. Der fertige Katalysator enthielt 0,8 Gew.-% Eisen bezogen auf das Gewicht der Oxidbeschichtung.

Beispiel 4

Die Trägerkatalysatoren der vorstehenden Beispiele wurden einem Anwendungstest unterzogen. Das zum Einsatz kommende Testgas enthielt 500 Vol-ppm Distickstoffmonoxid, 5 Vol-% Sauerstoff und als Rest Stickstoff. Die Zersetzung des Distickstoffmonoxids durch die Katalysatoren wurde im Temperaturbereich zwischen 250 und 550°C bei Raumgeschwindigkeiten von 58 000 h⁻¹ gemessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Tabelle I

Zersetzung von Distickstoffmonoxid

Katalysator	Temperatur [° C]	N ₂ O-Zersetzung [%]
Vergleichsbeispiel 1 Pd/Al ₂ O ₃	250	0
	300	0
	350	0
	400	0,4
	450	2,0
	500	7,0
	550	21,0
Beispiel 1 Rh/Mordenit	250	0
	300	0
	350	1
	400	6
	450	20
	500	35
	550	46
Beispiel 2 Ir/Mordenit	250	0
	300	0
	350	1
	400	6
	450	20
	500	35
	550	36
Beispiel 3 Fe/Mordenit	250	0
	300	0
	350	0
	400	0,3
	450	0,9
	500	4,1
	550	17,8

DE 44 13 404 A1

Die Ergebnisse von Tabelle 1 zeigen die deutliche Überlegenheit des erfindungsgemäßen Verfahrens gegenüber dem Verfahren aus dem Stand der Technik. Im Falle von Beispiel 3 ist die N_2O -Zersetzung zwar geringfügig schlechter als beim Vergleichskatalysator mit Palladium auf Aluminiumoxid, dies wird jedoch in vielen Anwendungsfällen dadurch aufgewogen, daß Eisen wesentlich billiger als Palladium ist.

Patentansprüche

1. Verfahren zur katalytischen Zersetzung von in Gasen enthaltenem Distickstoffmonoxid in die Elemente durch Leiten der Gase bei erhöhter Temperatur über einen Katalysator, der auf einem hochoberflächigen Trägeroxid katalytisch aktive Komponenten enthält, dadurch gekennzeichnet, daß sich bei dem hochoberflächigen Trägeroxid um einen Zeolithen handelt und die katalytisch aktiven Komponenten wenigstens ein Metall ausgewählt aus der achten Nebengruppe des Periodensystems sind. 10
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem Zeolithen um einen temperatur- und säurebeständigen Zeolithen vom Mordenit-Typ mit einem Modul (SiO_2/Al_2O_3 -Molverhältnis) von über 8, bevorzugt 10 bis 30, handelt. 15
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den Metallen aus der achten Nebengruppe um Iridium, Rhodium und/oder Eisen handelt, die in einer Menge von 0,03 bis 3 Gew.-% auf dem Mordeniten durch Imprägnieren abgeschieden oder durch Ionenaustausch eingebracht werden.
4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Zeolithkatalysator als Oberflächenbeschichtung auf einem geformten keramischen oder metallischen Trägerkörper, vorzugsweise in Monolith- oder Wabenform, eingesetzt wird. 20
5. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den Gasen um Abgase aus industriellen Prozessen, von Verbrennungskraftmaschinen und Feuerungen handelt mit Volumenkonzentrationen an Distickstoffmonoxid unter 5% und daß die Zersetzung im Temperaturbereich zwischen 350 und 600°C bei Raumgeschwindigkeiten von 20 000 bis 60 000 h^{-1} durchgeführt wird. 25

- Leerseite -